

(12) DEMANDE INTERNATIONALE PUBLIÉE EN VERTU DU TRAITÉ DE COOPÉRATION
EN MATIÈRE DE BREVETS (PCT)

(19) Organisation Mondiale de la Propriété
Intellectuelle
Bureau international



(43) Date de la publication internationale
22 février 2001 (22.02.2001)

PCT

(10) Numéro de publication internationale
WO 01/11956 A1

(51) Classification internationale des brevets⁷: A01N 25/10,
59/16, 59/20, C08G 83/00

(74) Mandataire: BOITTIAUX, Vincent; Rhodia Services,
Direction de la Propriété Industrielle, Centre de Recherches
de Lyon, Boîte postale 62, F-69192 Saint-Fons Cedex (FR).

(21) Numéro de la demande internationale:
PCT/FR00/02337

(81) États désignés (*national*): AE, AG, AL, AM, AT, AU, AZ,
BA, BB, BG, BR, BY, BZ, CA, CH, CN, CR, CU, CZ, DE,
DK, DM, DZ, EE, ES, FI, GB, GD, GE, GH, GM, HR, HU,
ID, IL, IN, IS, JP, KE, KG, KP, KR, KZ, LC, LK, LR, LS,
LT, LU, LV, MA, MD, MG, MK, MN, MW, MX, MZ, NO,
NZ, PL, PT, RO, RU, SD, SE, SG, SI, SK, SL, TJ, TM, TR,
TT, TZ, UA, UG, US, UZ, VN, YU, ZA, ZW.

(22) Date de dépôt international: 18 août 2000 (18.08.2000)

(25) Langue de dépôt: français

(26) Langue de publication: français

(30) Données relatives à la priorité:
99/10680 18 août 1999 (18.08.1999) FR

(84) États désignés (*régional*): brevet ARIPO (GH, GM, KE,
LS, MW, MZ, SD, SL, SZ, TZ, UG, ZW), brevet eurasien
(AM, AZ, BY, KG, KZ, MD, RU, TJ, TM), brevet européen
(AT, BE, CH, CY, DE, DK, ES, FI, FR, GB, GR, IE, IT, LU,
MC, NL, PT, SE), brevet OAPI (BF, BJ, CF, CG, CI, CM,
GA, GN, GW, ML, MR, NE, SN, TD, TG).

(71) Déposant (*pour tous les États désignés sauf US*): RHO-
DIANYL [FR/FR]; 25, quai Paul Doumer, F-92408
Courbevoie (FR).

Publiée:

- Avec rapport de recherche internationale.
- Avant l'expiration du délai prévu pour la modification des
revendications, sera republiée si des modifications sont
reçues.

(72) Inventeurs; et

(75) Inventeurs/Déposants (*pour US seulement*): CANOVA,
Thomas [BR/FR]; 8, rue des Emeraudes, F-69006 Lyon
(FR). ROCHAT, Sandrine [FR/FR]; 132, rue Dedieu,
F-69100 Villeurbanne (FR). SASSI, Jean-François
[FR/FR]; 16, rue du 11 Novembre 1918, F-69360 Millery
(FR).

En ce qui concerne les codes à deux lettres et autres abrégia-
tions, se référer aux "Notes explicatives relatives aux codes et
abréviations" figurant au début de chaque numéro ordinaire de
la Gazette du PCT.

WO 01/11956 A1

(54) Title: COMPLEXES BASED ON DENDRITIC POLYMERS, THEIR USE AS BIOACTIVE AGENTS

(54) Titre: COMPLEXES A BASE DE POLYMERES DENDRITIQUES, LEUR UTILISATION A TITRE D'AGENTS BIOAC-
TIFS

(57) Abstract: The invention concerns novel bioactive agents, comprising a dendritic polymer and at least a compound based on a
biocidal metal or biocidal metal ions. The invention also concerns compositions based on thermoplastic polymers, comprising such
agents.

(57) Abrégé: L'invention concerne de nouveaux agents bioactifs, comprenant un polymère dendritique et au moins un composé
à base d'un métal biocide ou d'ions métalliques biocides. L'invention concerne également des compositions à base de polymères
thermoplastiques, comprenant de tels agents.

Complexes à base de polymères dendritiques, leur utilisation à titre d'agents bioactifs

L'invention concerne des agents bio actifs, notamment anti-bactériens, anti-microbiens et antifongiques, comprenant un élément biocide. L'invention concerne
5 également des compositions thermoplastiques comprenant le composé bio actif.

Pour de nombreuses applications, on cherche à limiter le développement de micro organismes à proximité d'articles en matière thermoplastique. Dans les domaines textiles par exemple, on cherche à éviter des effets malodorants en limitant le développement d'une flore bactérienne sur les tissus. Dans les secteurs médicaux il est de grande
10 importance de limiter le développement de bactéries ou de champignons sur les outils de travail, sur les matériaux de construction, sur les vêtements. Un autre champ d'application des composés bio actifs est celui de la prévention des allergies aux acariens.

Des agents présentant des propriétés biocides sont connus depuis fort longtemps
15 et sont utilisés par exemple pour des applications cosmétiques ou pour des applications fongicides. Parmi ces agents, les éléments à base de métaux tels que l'argent, le cuivre ou le zinc sont les plus connus.

D'autres agents sont décrits dans la littérature. Le brevet EP 0858797 décrit par exemple l'utilisation de dendrimères porteurs de fonctions amines primaires, ces
20 fonctions étant neutralisées. Ces agents sont formulés dans des compositions aqueuses ou en émulsion pour être appliqués sous forme de lotions, crèmes, gels, spray. Ces agents ne sont toutefois pas incorporables dans des polymères thermoplastiques et ne résistent pas aux températures de mises en forme de ces derniers.

Afin de conférer aux surfaces textiles des propriétés biocides, de nombreux apprêts
25 contenant des composés bio actifs ont été développés. Toutefois ces apprêts ont toujours une tenue limitée et leur effets disparaissent après un ou plusieurs lavages. Il est donc dans de nombreux cas plus intéressant d'introduire le principe actif directement dans l'article devant présenter une propriété bio active.

A cet effet il est connu d'introduire un agent bio actif dans des fils filés en solution
30 ou filés par coagulation. L'agent bio actif est alors introduit dans le solvant du polymère.

Pour les polymères mis en forme en phase fondue, il est connu d'introduire des charges inorganiques supportant un élément à base de métal bioactif. Ces charges peuvent être introduites au cours du processus de polymérisation ou au cours du processus de mise en forme. De très nombreuses solutions sont proposées pour la
35 réalisation de charges minérales. Ces charges doivent présenter une dispersabilité suffisante dans le polymère, une couleur acceptable et elles ne doivent pas trop altérer les propriétés des polymères.

Le brevet US 4775855 décrit par exemple l'utilisation de zéolites supportant de l'argent. Le brevet US 5180585 décrit des charges minérales comprenant trois couches, par exemple un support de dioxyde de titane, une couche à base d'argent, une couche protectrice de silice. La couche protectrice est décrite comme protégeant le polymère de
5 dégradations induites par la présence d'argent.

La présente invention a pour objet de proposer l'utilisation d'autres agents, pouvant notamment être introduits dans des polymères thermoplastiques, et pouvant plus particulièrement être introduits lors de la phase de mise en forme du polymère.

10 A cet effet, l'invention propose l'utilisation à titre d'agent biocide d'un complexe comprenant au moins un polymère dendritique et un composé biocide à base d'au moins un métal ou ion métallique biocide.

Les polymères dendritiques sont des structures polymériques présentant des branchements nombreux. Parmi les polymères dendritiques, on distingue généralement
15 les dendrimères et les polymères hyperbranchés. Ces deux types de structures peuvent être utilisées pour l'invention.

Par dendrimère, on entend une structure polymérique présentant des branchements réguliers, arborescents, généralement contrôlés, et pouvant présenter une symétrie. Ils sont par exemple réalisés par croissance arborescente de composés
20 présentant une fonctionnalité supérieure à 2, la croissance étant initiée autour d'une molécule cœur. De telles structures sont par exemple décrites dans D.A. Tomalia, A.M. Naylor et W.A. Goddard III Angewandte Chemie, Int. Ed. Engl. 29, 138-175 (1990).

Par polymère hyperbranché, on entend une structure polymérique ramifiée obtenue par polymérisation en présence de composés ayant une fonctionnalité supérieure à 2, et
25 dont la structure n'est pas parfaitement contrôlée. Il s'agit souvent de copolymères statistiques. Les polymères hyperbranchés peuvent par exemple être obtenus par réaction entre, notamment, des monomères plurifonctionnels, par exemple trifonctionnels et bifonctionnels, chacun des monomères étant porteur d'au moins deux fonctions réactives différentes de polymérisation.

30 Les polymères dendritiques ont généralement une forme sensiblement globulaire avec une taille variant de quelques nanomètres à plusieurs dizaines de nanomètres. Les ramifications de la construction moléculaire présentent des extrémités, dont il est possible de moduler la fonctionnalité. Par définition le nombre d'extrémités par macromolécule est supérieur à 2.

35 On préfère les polymères dendritiques compatibles avec des matrices thermoplastiques, c'est à dire ceux qui peuvent être incorporés de façon homogène dans une matrice thermoplastique, sans ségrégation importante, et qui présentent une

miscibilité au moins partielle avec la matrice ou qui présentent des fonctionnalités chimiques compatibles avec la matrice. Une telle compatibilité peut par exemple être apportée par modulation ou modification des fonctions terminales du polymère dendritique.

- 5 Parmi les polymères dendritiques convenables pour l'invention, peut citer les polypropylène-imines à fonctionnalités carboxyliques, par exemple les composés commercialisés par la société DSM sous la dénomination ASTRAMOL™, les polyamidoimines à extrémités carboxyliques, par exemple les composés commercialisés par la société Dendritech sous la dénomination STARBURST, les polyesters
10 hyperbranchés fonctionnalisés, par exemple par l'anhydride succinique, du type de ceux commercialisés par la société Perstorp sous la dénomination Boltorn.

- Le complexe comprend un composé biocide. Par "objet biocide" on entend un objet qui peut empêcher la prolifération de certaines espèces vivantes, soit en les tuant, soit en limitant leur reproduction. Dans ce dernier cas on parle aussi souvent d'objets
15 biostatiques.

 Le complexe peut ainsi être anti-bactérien, bactériostatique, antimicrobien, antifongique, anti-acarien. Il sera alors utilisé à ces fins.

- Dans le cas où le composé biocide comprend du zinc, sous forme métallique, ionique, ou sous forme d'un composé minéral du zinc, le complexe peut être utilisé à titre
20 d'agent fongicide, ou antifongique. Dans ce dernier cas il peut également être utilisé à titre d'agent anti-acarien, l'action antifongique éliminant les moyens de subsistance de certains acariens.

- Le composé biocide à base d'au moins un métal ou ion métallique biocide est associé au polymère dendritique pour former le complexe. L'association peut par
25 exemple être obtenue par liaison covalente, par une interaction ionique ou par une force chélatante. Le composé biocide est de préférence lié aux extrémités des chaînes, éventuellement fonctionnalisées.

 Les corps biocides peuvent être choisis parmi la liste suivante :

- l'argent métallique, son cation Ag^+ , ses oxydes, par exemple Ag_2O
- 30 - le cuivre métallique, ses cations Cu^+ et Cu^{++} , ses oxydes CuO et Cu_2O , son sulfure CuS , ses hydroxydes, hydroxycarbonates, oxycations, halogénures, carbonates
- le zinc métallique, son cation Zn^{++} , son oxyde ZnO et son sulfure ZnS
- les autres composés et ions des groupes 3 à 12 de la classification
35 internationale, comme le Ru, Rh, Pd, Os, Ir, Pt, Au, Hg, Cd, Cr, Ni, Pb

Ils peuvent être utilisés dans le composé seuls ou en combinaison. On peut citer à titre d'exemple les combinaisons d'ions cuivres et argents ou d'ions zincs et argent.

Les polymères dendritiques préférés pour la mise en œuvre de l'invention sont les copolyesters hyperbranchés et les copolyamides hyperbranchés. Plus particulièrement, les copolyamides préférés sont des copolyamides hyperbranchés non totalement aromatiques. De tels composés sont décrits dans la demande de brevet déposée en France le 5 mai 1999 sous le numéro 99/05885. Ils sont par exemple obtenus par réaction entre:

▲ au moins un monomère de formule (I) suivante :



dans laquelle A est une fonction réactive de polymérisation d'un premier type, B est une fonction réactive de polymérisation d'un second type et capable de réagir avec A, R est une entité hydrocarbonée, et f est le nombre total de fonctions réactives B par monomère : $f \geq 2$, de préférence $2 \leq f \leq 10$;

▲ et au moins un monomère de formule (II) suivante :



dans laquelle A', B', R' ont la même définition que celle donnée ci-dessus respectivement pour A, B, R dans la formule (I) ;

caractérisé

→ en ce que le rapport molaire I/II se définit comme suit :

$$0,05 < I/II$$

et de préférence

$$0,125 \leq I/II \leq 2 ;$$

→ et en ce qu'au moins l'une des entités R ou R' d'au moins l'un des monomères (I) ou (II) est aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique.

Selon une disposition préférentielle de l'invention, le copolyamide

hyperbranché est caractérisé en ce que :

Δ les entités hydrocarbonées R, R' des monomères (I) et (II) respectivement, comprenant chacune :

▼ i au moins un radical aliphatique linéaire ou ramifié ;

▼ ii et/ou au moins un radical cycloaliphatique ;

▼ iii et/ou au moins un radical aromatique comportant un ou plusieurs noyaux aromatiques ;

ces radicaux (i), (ii), -(iii) pouvant éventuellement être substitués et/ou comporter des hétéroatomes ;

Δ A, A' est une fonction réactive du type amine, sel d'amine, ou du type acide, ester, halogénure d'acide ou amide ;

5 Δ B, B' est une fonction réactive du type acide, ester, halogénure d'acide ou amide ou du type amine, sel d'amine.

Ainsi, les fonctions réactives de polymérisation A, B, A', B' plus spécialement retenues sont celles appartenant au groupe comprenant les fonctions carboxyliques et amines.

10 Par fonction carboxylique, on entend toute fonction acide COOH, ester ou anhydride.

Dans le cas où A, A' correspond à une amine ou à un sel d'amine, alors B, B' représente un acide, un ester, un halogénure d'acide ou un amide et réciproquement.

Suivant une variante avantageuse, le polymère hyperbranché peut être constitué d'un mélange de plusieurs monomères (I) différents et de plusieurs monomères
15 (II) différents, pour autant que l'un au moins de ces monomères soit aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique.

Outre les monomères (I) plurifonctionnels et les monomères (II) bifonctionnels, on peut envisager d'avoir un polymère hyperbranché selon l'invention comprenant également, à titre d'éléments constitutifs, des monomères mono ou pluri-
20 fonctionnels (III) de type "coeur" (ou "noyau") et/ou des monomères monofonctionnels (IV) de type "limiteur de chaîne".

Les monomères de type "coeur" éventuellement compris dans le copolyamide et/ou ester hyperbranché selon l'invention, peuvent être ceux de formule (III) suivante :



25 dans laquelle :

° R¹ est un radical hydrocarboné substitué ou non, du genre silicone, alkyle linéaire ou ramifié, aromatique, alkylaryle, arylalkyle ou cycloaliphatique pouvant comprendre des insaturations et/ou des hétéroatomes ;

° B'' est une fonction réactive de même nature que B ou B' ;

30 ° n ≥ 1, de préférence 1 ≤ n ≤ 100.

Les monomères de type "limiteur de chaîne" éventuellement compris dans le copolyamide hyperbranché selon l'invention peuvent être ceux de formule (IV) :



dans laquelle :

35 ° R² est un radical hydrocarboné substitué ou non, du genre silicone, alkyle linéaire ou ramifié, aromatique, arylalkyle, alkylaryle ou cycloaliphatique

pouvant comprendre une ou plusieurs insaturations et/ou un ou plusieurs hétéroatomes.

° et A'' est une fonction réactive de même nature que A ou A'.

5 Selon une modalité avantageuse, au moins une partie des monomères bifonctionnels (II) se trouvent sous forme de prépolymère.

Il peut en être de même en ce qui concerne les monomères (III) de type "cœur" voire les monomères (IV) de type "limiteur de chaîne".

10 Les radicaux R¹ et R² peuvent comprendre avantageusement des fonctionnalités conférant des propriétés particulières au polymère hyperbranché. Ces fonctionnalités ne réagissent pas avec les fonctions A, B, A', B' au cours de la polymérisation du PAHB.

Suivant un mode préféré de réalisation, f = 2 de sorte que le monomère (I) est trifonctionnel : **ARB₂**, A = fonction amine, B = fonction carboxylique et R = radical aromatique.

15 Le polymère hyperbranché obtenu à partir des monomères I et II peut être assimilé à des structures arborescentes dotées d'un point focal formé par la fonction A et d'une périphérie garnie de terminaisons B. Quand ils sont présents, les monomères (III) forment des noyaux. Avantageusement, le polymère hyperbranché peut comprendre des monomères monofonctionnels (IV) "limiteur de chaîne", situé en périphérie des dendrimères selon l'invention.

20 Par ailleurs, les monomères bifonctionnels (II) sont des éléments d'espacement dans la structure tridimensionnelle. Ils permettent un contrôle de la densité de branchement et sont notamment à l'origine des propriétés intéressantes des polymères hyperbranchés selon l'invention.

25 Les monomères (III) et (IV) permettent de contrôler le poids moléculaire.

Avantageusement, le monomère (I) est par exemple choisi dans le groupe comprenant :

- l'acide 5-amino-isophtalique,
- l'acide 6-amino-undécandioïque,
- le diacide 3-aminopimélique,
- 30 - l'acide aspartique,
- l'acide 3,5-diaminobenzoïque,
- l'acide 3,4-diaminobenzoïque,
- la lysine,
- et leurs mélanges.

35 Avantageusement et par exemple, le monomère bifonctionnel de formule (II) est :

- l' ϵ -caprolactame et/ou l'acide aminocaproïque,
- et/ou l'acide para ou métaaminobenzoïque,
- et/ou l'acide amino-11-undécanoïque,
- 5 - et/ou le lauryllactame et/ou l'acide aminododecanoïque.

Plus généralement, les monomères bifonctionnels de formule (II) peuvent être les monomères utilisés pour la fabrication de polyamides thermoplastiques linéaires. Ainsi, on peut citer les composés ω -aminoalcanoïques comportant une chaîne hydrocarbonée ayant de 4 à 12 atomes de carbone, ou les lactames dérivés de ces

acides aminés comme l' ϵ -caprolactame.

Le monomère bifonctionnel (II) préféré de l'invention est l' ϵ -caprolactame.

A titre d'exemples, les monomères (III) peuvent être, quant à eux :

- ⇒ des diacides carboxyliques aliphatiques saturés ayant de 6 à 36 atomes de carbone tels que, par exemple, l'acide adipique, l'acide azélaïque, l'acide sébacique, l'acide dodécanoïque,
- ⇒ des diamines biprimaires, de préférence aliphatique saturés linéaires ou ramifiés ayant de 6 à 36 atomes de carbone tels que, par exemple, l'hexaméthylènediamine, la triméthylhexaméthylène-diamine, la tétraméthylènediamine, la n-xylènediamine,
- ⇒ des composés polymères tels que les polyoxyalkylènes aminés commercialisés sous la marque JEFFAMINE[®],
- ⇒ ou bien encore chaîne silicone aminée, e.g. polydiméthylsiloxane mono ou diamine.
- ⇒ des monoamines aromatiques ou aliphatiques,
- ⇒ des monoacides aromatiques ou aliphatiques, ou
- ⇒ des triamines ou triacides aromatiques ou aliphatiques.

Les monomères (III), "cœur" préférés sont : l'hexaméthylène-diamine et l'acide adipique, la JEFFAMINE[®] T403 ou l'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique.

Selon une autre caractéristique, le rapport molaire des monomères (IV) sur les monomères bifonctionnels (I) est défini comme suit :

$$\frac{(IV)}{(I)} \leq 10$$

de préférence

8

$$\frac{(IV)}{(I)} \leq 5$$

et plus préférentiellement encore

$$0 \leq \frac{(IV)}{(I)} \leq 2$$

- 5 Concernant le rapport molaire des monomères fonctionnels (III) "noyaux" par rapport aux monomères plurifonctionnels (I), il peut se définir comme suit :

$$\frac{(III)}{(I)} \leq 1$$

de préférence

$$\frac{(III)}{(I)} \leq 1/2$$

et plus préférentiellement encore

10
$$0 \leq \frac{(III)}{(I)} \leq 1/3$$

Avantageusement, le copolyamide hyperbranché peut se présenter sous forme de particules constituées chacune par une ou plusieurs structures arborescentes. Un tel copolyamide a pour autre caractéristique intéressante le fait de pouvoir être fonctionnalisé :

- 15 \diamond au point focal de la (ou des) structure(s) arborescente(s), par l'intermédiaire de monomères (III) porteurs de la ou des fonctionnalités considérées,
 \diamond et/ou à la périphérie des structures arborescentes, par l'intermédiaire de monomères (IV) porteurs de la ou des fonctionnalités considérées.

- 20 S'agissant de l'aspect synthèse, on précisera que les copolyamides hyperbranchés peuvent être obtenus par un procédé caractérisé en ce qu'il consiste essentiellement à réaliser une polycondensation entre des monomères (I) et des monomères (II) qui réagissent entre eux et éventuellement avec des monomères (III) et/ou (IV) ; et ce dans des conditions de température et de pression appropriées.

- 25 Cette polymérisation s'opère en phase fondue, en phase solvant ou en phase solide, de préférence en phase fondue ou solvant ; le monomère (II) jouant avantageusement le rôle de solvant.

Le procédé de synthèse des polymères hyperbranchés selon l'invention, peut mettre en oeuvre au moins un catalyseur de polycondensation.

La polymérisation par polycondensation s'effectue, par exemple, dans des conditions et selon un mode opératoire équivalents à ceux utilisés pour la fabrication du polyamide linéaire correspondant aux monomères (II).

5 Selon un mode de réalisation avantageux de l'invention, le composé biocide est choisi parmi les cations de l'argent, du cuivre, du zinc et leurs mélanges et les polymères dendritiques présentent au moins partiellement des extrémités de chaînes anioniques, par exemple des extrémités carboxylates. Sans vouloir se lier à une quelconque théorie, il est fort probable que les cations métalliques soient liés au polymère dendritique par
10 interaction ionique.

A titre d'exemple, on peut utiliser les copolyamides hyperbranchés décrits ci-dessus et présentant des extrémités carboxyliques.

Certains de ces composés, notamment ceux présentant un taux de branchement suffisant et des extrémités carboxyliques, sont solubles dans les milieux basiques. Les
15 composés solubilisés peuvent être précipités par exemple dans l'éthanol.

Pour la réalisation d'un complexe biocide sous forme de poudre, le dendrimère peut être solubilisé dans une solution basique, par exemple une solution d'hydroxyde de sodium puis précipité par ajout d'une solution de nitrate d'argent ou par coulée dans une solution de nitrate d'argent. Cette méthode n'a aucun caractère limitatif pour la réalisation
20 des composés selon l'invention comprenant un dendrimère anionique et un ou plusieurs cations métalliques.

D'autres méthodes peuvent être utilisées, par exemple le polymère dendritique peut être solubilisé dans un solvant organique tel que le DMF puis précipité par ajout d'un acétate métallique, par exemple de l'acétate d'argent.

25 Le composé peut être conservé en phase aqueuse afin d'entrer dans des compositions autres que des compositions thermoplastiques, notamment des compositions à usage cosmétique.

Une autre solution consiste à introduire dans le milieu de polymérisation des monomères portant une charge anionique, par exemple un diacide sulfonaté comme
30 l'acide sulfo-5-isophtalique (AISNa) ou un aminoacide sulfonaté. La fonction anionique n'est pas nécessairement portée par une extrémité de chaîne.

Selon un autre mode de réalisation on utilise des polymères dendritiques fonctionnalisés en bout de chaîne ou au sein des chaînes, de façon à ce qu'ils présentent des fonctions chélatantes des métaux ou cations métalliques, par exemple des fonctions
35 amines tertiaires ou des bi pyridines. Les fonctions chélatantes peuvent être situées aux extrémités des chaînes ou être portées au sein des chaînes.

L'invention concerne également les compositions comprenant un polymère thermoplastique et un agent biocide. L'agent biocide est un complexe tel que décrit ci-dessus.

La proportion en poids de l'agent biocide dans les compositions à base de thermoplastique dépend de l'activité du composé et du niveau d'activité souhaité pour l'utilisation qui en sera faite. Elle est généralement comprise entre 0,01 et 10 %. La proportion en poids du composé biocide dans la composition est généralement comprise entre 5 ppm et 10000 ppm.

Le polymère thermoplastique est avantageusement choisi parmi les polyesters, tels que le PET, le PTT, le PBT, leurs copolymères et mélanges, les polyamides tels que le nylon 6, le nylon 6.6, les nylon 4, les polyamides 6-10, 4-6, 6-36, leurs copolymères et mélanges.

Selon une caractéristique particulière, le polymère dendritique présente des fonctions terminales dont au moins une partie sont compatibles avec la matrice. La compatibilité peut être inhérente à la nature chimique du polymères dendritique et des fonctions terminales qu'il présente. C'est le cas par exemple pour un système constitué d'une matrice polyamide et d'un polymère dendritique copolyamide hyperbranché. La compatibilité peut aussi être le résultat d'une modification des groupement terminaux d'un dendrimère, ou d'un polymère hyperbranché, de façon à présenter des terminaisons alkyles. Une telle fonctionnalisation peut être particulièrement avantageuse dans le cadre d'une utilisation dans des compositions à base de polyoléfines comme le polypropylène. On peut par exemple fonctionnaliser des polyalkylènes imines par des acides carboxyliques à chaîne alkyle à au moins 5 atomes de carbone.

Les compositions peuvent contenir tous les autres additifs pouvant être utilisés, par exemple des charges de renfort, des ignifugeants, des stabilisants aux UV, à la chaleur, des matifiants.

Les compositions selon l'invention peuvent être mises en forme de fils, fibres et filament par filage en fondu. Elles peuvent également être utilisées dans les domaines des plastiques techniques, par exemple pour la réalisation d'articles moulés.

Le composé biocide peut à cet effet être ajouté sous forme de poudre dans un dispositif d'extrusion en amont du dispositif de filage. Les fils, fibres et filaments, ainsi que les articles textiles obtenus à partir de ceux-ci présentent une activité biocide.

Les compositions sont de préférence réalisées par introduction du composé biocide dans le polymère fondu.

Selon un autre mode de réalisation de l'invention, le composé biocide entre en composition dans des formulations d'ensimage de fils fibres et filaments, dans des

formulations d'apprêts ou de teintures appliqués sur des surfaces textiles, ou dans des formulations de lessives.

L'invention concerne enfin un complexe nouveau, comprenant un composé biocide à base d'un métal ou ion métallique biocide et un copolyamide hyperbranché dont les
5 fonctions terminales sont des fonctions anioniques ou chélatantes, auxquelles est lié le composé biocide. Le copolyamide hyperbranché est tel que décrit ci-dessus.

Selon une caractéristique préférée, le composé biocide est choisi parmi l'argent métallique, le cuivre métallique, le zinc métallique, leurs cations, leurs oxydes et sulfures, et les mélanges de ces composés. Des composés pouvant convenir ont été décrits ci-
10 dessus.

D'autres détails et avantages de l'invention apparaîtront au vu des exemples ci-dessous donnés uniquement à titre indicatif.

15 L'activité antibactérienne ou bactériostatique des composés et des compositions les contenant est mesurée selon le test appelé "Shake Flask Test" et décrit dans le brevet US 4 708 870. Le protocole opératoire pour le test est le suivant:

1 g de produit à tester est mis en contact avec 70 ml de tampon phosphate à pH de 7,2 et 5 ml d'une suspension bactérienne à $1-3 \cdot 10^5$ UFC/ml dans un erlenmeyer de 250
20 ml. Un erlenmeyer sans poudre est réalisé comme essai de contrôle. La souche bactérienne utilisée est la *Klebsiella pneumoniae*. Les erlenmeyer sont agités à 300 mouvements par minutes à température ambiante. Un dénombrement de bactéries est effectué après 0, 1 et 24 heures d'incubation. On définit un taux de réduction par le rapport entre la différence entre le nombre de bactéries avant et après incubation et le le
25 nombre de bactéries avant incubation (mesure à 0 heures).

L'activité des surfaces textiles est mesurée selon la norme JIS L1902:1998, avec les conditions opératoires suivantes:

- On utilise la bactérie *Staphylococcus aureus* ATCC 4352, initialement maintenue
30 à l'état sec et congelé. Les cultures sont inoculées sur une base nutritive (LAB8, LabM), et incubées à 37°C pendant 48 heures. Les bactéries sont ensuite transférées dans des erlenmeyer de 250 ml, sur une base nutritive (LAB14, LabM) et incubées à 37°C pendant 18 à 24 heures. On dilue la culture à 1/20 avec une solution saline isotonique (0,85 % en poids), de façon à ce que la suspension comprenne environ 10^5 bactéries par ml.

- Les tests sont effectués sur des surfaces tricotées de 18 mm sur 18 mm. Les surfaces pèsent au moins 0,4 g. Les échantillons testés sont:

- un échantillon de contrôle en polyester
- 5 - les échantillons témoins et les échantillons selon l'invention.

Les surfaces sont placées dans des bouteilles de 30 ml. On prépare six bouteilles comprenant des échantillons de contrôle et trois bouteilles pour chaque échantillon à tester. Les bouteilles sont couvertes d'un film, et stérilisées à 121°C pendant 15 minutes.

- 10 - On inocule les bactéries aux échantillons compris dans les bouteilles avec 0,2 ml de la suspension de bactéries, en prenant soin de ne pas mettre en contact la suspension avec les parois de la bouteille. Immédiatement après l'inoculation, on ajoute 20 ml d'une solution isotonique Tween 80 (0,2% en poids) à trois des bouteilles contenant les échantillons de contrôle, on les ferme à l'aide d'un bouchon stérile, et on les agite pendant 30 secondes. On
- 15 dénombre le nombre de bactéries.
- On place les autres bouteilles dans un dessiccateur, et on laisse incuber les bactéries pendant 18 heures à 37°C. Après incubation le nombre de bactéries est compté comme le nombre de bactéries au temps zéro.
- On détermine:
- 20 - Le nombre A de bactéries sur les échantillons de contrôle à 0 heures.
- Le nombre B de bactéries sur les échantillons de contrôle à 24 heures.
- Le nombre C de bactéries sur les échantillons test à 24 heures.

25 Exemple 1 – Fabrication d'un copolyamide hyperbranché à extrémités carboxylates de sodium

Un copolyamide hyperbranché est réalisé selon l'exemple de la demande de brevet déposée en France le 5 mai 1999 sous le numéro 99/05885, la synthèse d'un copolyamide hyperbranché à terminaisons acides carboxyliques par copolycondensation

30 en phase fondue de l'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (molécule cœur (iii) de type R¹-B''₃, avec B = COOH), de l'acide 5-aminoisophtalique (molécule de branchement (I) de type A-R-B₂, avec A = NH₂) et de l'ε-caprolactame (espaceur (II) de type A'-R'-B').

La réaction est effectuée à pression atmosphérique et sous léger balayage d'azote dans une autoclave de 7,5 l utilisée couramment pour la synthèse en phase fondue de

35 polyesters ou de polyamides.

Les monomères sont chargés intégralement en début d'essai. On introduit successivement dans le réacteur 1811,5 g d'acide 5-aminoisophtalique (10 mol), 84 g d'acide 1,3,5-benzène tricarboxylique (0,4 mol), 1131,6 g d' ϵ -caprolactame (10 mol) et 1,35 g d'une solution aqueuse à 50 % (p/p) d'acide hypophosphoreux.

- 5 La masse réactionnelle est placée sous agitation (vitesse = 50 rpm) et chauffée progressivement de 20 à 200°C en 100 min., puis de 200 à 250°C en 60 min. La distillation commence à une température de 160°C et se poursuit jusqu'à la température de 245°C. A 250°C, le système est progressivement mis sous vide jusqu'à atteindre une pression absolue de 5 mbars au bout de 30 min. Le réacteur est ensuite placé sous
- 10 surpression d'azote et le polymère vidangé par la vanne de fond. L'eau contenue dans les 221,06 g de distillat recueillis est titrée à l'aide d'un coulomètre Karl Fischer. La teneur en eau du distillat est de 81,1%, ce qui traduit un taux d'avancement global de 99,3%.

- 15 150 g du copolyamide obtenu sont solubilisés à température ambiante et sous agitation dans un bécher contenant 570 ml de soude aqueuse à 40 g/l. La solution est ensuite coulée goutte à goutte et sous agitation dans 5 litres d'éthanol absolu. On obtient un précipité blanc qui est isolé par filtration sur verre fritté n°4. Le gâteau de filtration est rincé 3 fois avec 100 ml d'éthanol puis séché sous le vide d'une pompe à palettes à 80°C
- 20 pendant 16 heures. Le copolyamide hyperbranché à extrémités carboxylates de sodium ainsi obtenu est caractérisé en analyse élémentaire. Le taux de sodium mesuré expérimentalement est de 7,47% en masse.

Exemple 2 – Fabrication d'un composé biocide – Ag

- 25 120 grammes d'un copolyamide hyperbranché à extrémités carboxylates de sodium tel que décrit dans l'exemple 1 sont solubilisés à température ambiante dans 500 ml d'eau déminéralisée. La solution obtenue est transférée dans une ampoule de coulée et additionnée goutte à goutte à une solution aqueuse de nitrate d'argent (68,33 g d'AgNO₃ dans 400 ml d'eau) placée sous agitation et protégée de la lumière. On obtient
- 30 un précipité blanc rosé qui est retenu sur filtre fritté n°5. Le gâteau de filtration est lavé à l'eau déminéralisée jusqu'à ce que l'on ne décèle plus de cations Ag⁺ dans les eaux de lavage (test de précipitation avec une solution aqueuse de chlorure de sodium). Il est ensuite séché sous le vide d'une pompe à palettes à 80°C pendant 16 heures. Le copolyamide hyperbranché à extrémités carboxylates d'argent ainsi obtenu est
- 35 caractérisé en analyse élémentaire. Sa teneur massique en argent est de 28,4%. Il subsiste une teneur résiduelle en sodium de 0,87% en masse.

Exemple 3 – Fabrication d'un composé biocide - Zn

200 grammes d'un copolyamide hyperbranché à extrémités carboxylates de sodium tel que décrit dans l'exemple 1 sont solubilisés à température ambiante dans 800 ml d'eau déminéralisée. La solution obtenue est transférée dans une ampoule de coulée et additionnée goutte à goutte à une solution aqueuse de sulfate de zinc (110 g de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ dissous dans 900 ml d'eau) placée sous agitation. On obtient un précipité blanc qui est retenu sur filtre fritté n°4. Le gâteau de filtration est lavé avec 3 x 500 ml d'eau déminéralisée. Il est ensuite séché sous le vide d'une pompe à palettes à 80°C pendant 16 heures. Le copolyamide hyperbranché à extrémités carboxylates de zinc ainsi obtenu est caractérisé en analyse élémentaire. Sa teneur massique en zinc est de 9,9%. Il subsiste une teneur résiduelle en sodium de 1,15% en masse.

Exemple 4 – Fabrication d'un composé biocide – Ag/Zn

200 grammes d'un copolyamide hyperbranché à extrémités carboxylates de sodium tel que décrit dans l'exemple 1 sont solubilisés à température ambiante dans 800 ml d'eau déminéralisée. La solution obtenue est transférée dans un bécher placé sous agitation magnétique. On y ajoute goutte à goutte une solution aqueuse de nitrate d'argent (39,3 g d' AgNO_3 dans 350 ml d'eau). On observe la formation fugace d'un précipité blanc qui se redissout au fur et à mesure de sa formation. Une fois l'addition de la solution de nitrate d'argent terminée, le contenu du bécher est transféré dans une ampoule de coulée et ajouté goutte à goutte à une solution de sulfate de zinc (73,2 g de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7 \text{H}_2\text{O}$ dissous dans 700 ml d'eau) placée sous agitation. Pendant toute la durée de ces opérations, les solutions sont protégées de la lumière. On obtient un précipité blanc qui est retenu sur filtre fritté n°4. Le gâteau de filtration est ensuite séché sous le vide d'une pompe à palettes à 80°C pendant 16 heures. Le copolyamide hyperbranché à extrémités mixtes carboxylates de zinc et carboxylates d'argent ainsi obtenu est caractérisé en analyse élémentaire. Sa teneur massique en zinc est de 6,0% et celle en argent de 9,6%. Il subsiste une teneur résiduelle en sodium de 1,8% en masse.

Exemple 5 - Fabrication d'un composé biocide – Ag/Cu

114 grammes d'un copolyamide hyperbranché à extrémités carboxylates de sodium tel que décrit dans l'exemple 1 sont solubilisés à température ambiante dans 456 ml d'eau déminéralisée. La solution obtenue est transférée dans un bécher placé sous agitation magnétique. On y ajoute goutte à goutte une solution aqueuse de sulfate de cuivre (17,9 g de $\text{CuSO}_4 \cdot 5 \text{H}_2\text{O}$ dans 180 ml d'eau). On observe la formation d'un précipité bleu qui se redissout au bout de quelques minutes sous agitation. Une fois

l'addition de la solution de sulfate de cuivre terminée, le contenu du bécher est transféré dans une ampoule de coulée et ajouté goutte à goutte à une solution de nitrate d'argent (40,6 g d'AgNO₃ dans 460 ml d'eau) protégée de la lumière. On obtient un précipité bleu ciel qui est retenu sur filtre fritté n°4. Le gâteau de filtration est ensuite séché sous le vide d'une pompe à palettes à 80°C pendant 16 heures. Le copolyamide hyperbranché à extrémités mixtes carboxylates de cuivre et carboxylates d'argent ainsi obtenu est caractérisé en analyse élémentaire. Sa teneur massique en cuivre est de 3,0% et celle en argent de 15,8%. Il subsiste une teneur résiduelle en sodium de 2,0% en masse.

10 Exemple 6 – Fabrication de compositions à base de polyamide

Des granulés de polyamide 66 d'indice de viscosité de 140,6 ml/g (mesure à 25°C dans un viscosimètre de type Hubbelhode d'une solution à 5 g/l de polymère dissous dans un mélange composé de 90% en poids d'acide formique et de 10% en poids d'eau), sont séchés à 80°C sous vide pendant 16 heures. Des composés biocides selon les exemples 3 à 5 sont incorporés dans le polyamide à l'aide d'une extrudeuse double-vis Leistritz 30.34. Les compositions obtenues sont broyées par broyage cryogénique en une poudre dont 90% des grains ont un diamètre inférieur à 850 µm.

Les caractéristiques des compositions sont précisées dans le tableau 1.

20 Exemple comparatif 1

Un échantillon témoin ne contenant pas de composé biocide est réalisé dans les mêmes conditions que l'exemple 6. (composition D0).

Tableau 1

Composition	Composé biocide	% en poids du composé biocide dans la composition	IV (ml/g)
D0	/	0	145,6
D1	Exemple 3	0,12	147,6
D2	Exemple 4	0,2	144,3
D3	Exemple 5	0,2	146,2

L'activité biocide des compositions est testée selon le protocole décrit ci-dessus. Un contrôle d'essai sans poudre est réalisé. Les résultats sont précisés dans le tableau 2.

Tableau 2

Composition	Concentration de bactéries (UFC/ml)			Taux de réduction (%)	
	Initial	1 heure	24 heures	1 heure	24 heures
Contrôle d'essai	1,26 10 ⁴	1,69 10 ⁴	1,68 10 ⁵	/	/
D0	1,21 10 ⁴	7,73 10 ³	7,29 10 ⁴	36	/
D1	1,21 10 ⁴	1,50 10 ³	0	88	100
D2	9,28 10 ³	0	0	100	100
D2	1,39 10 ⁴	1,28 10 ⁴	4,20 10 ³	8	70

Exemple 7.

- 5 On fabrique des fils (130 dtex, 20 filaments) comprenant 0,2% en poids d'un composé selon l'exemple 3. Ces fils sont obtenus à partir de compositions réalisées selon l'exemple 6.
- On réalise un tricot à partir des fils réalisés, pour la mesure de l'activité antibactérienne selon la norme JIS L1902:1998.
- 10 Les tests sont réalisés sur des tricotés n'ayant pas subi de lavage ou sur des tissus ayant subi des lavage selon la norme ISO 6330.
- Les résultats des test sont présentés en tableau 3

Exemple comparatif 2

- 15 On réalise des tests sur des tricotés selon l'exemple 7, à partir de fils ne comprenant pas d'agent biocide. Les résultats des test sont présentés en tableau 3.

Tableau 3

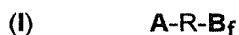
Temps (heures)	Echantillon	Cycles de lavage	Bactéries dénombrées	Log (B/C)	Log (A/C)
0	Contrôle		6.20 x 10 ⁵		
24	Contrôle		2.56 x 10 ⁷		
	B/A		41.3		
24	Exemple 7	0	1.92 x 10 ³	4.12	2.51
24	Exemple comparatif 1	0	4.38 x 10 ⁶	0.77	-0.85
24	Exemple 7	3	7.83 x 10 ⁵	1.51	-0.10
24	Exemple comparatif 1	3	6.35 x 10 ⁶	0.61	-1.01

REVENDICATIONS

1. Utilisation à titre d'agent biocide d'un complexe comprenant un polymère dendritique et un composé biocide à base d'au moins un métal ou ion métallique biocide.
5
2. Utilisation selon la revendication 1 caractérisée en ce que le polymère dendritique et le composé biocides sont liés par interaction ionique ou chélatante
3. Utilisation selon l'une des revendications 1 ou 2 caractérisée en ce que le composé biocide est choisi parmi l'argent métallique, le cuivre métallique, le zinc métallique, leurs cations, leurs oxydes et sulfures, et les mélanges de ces composés.
10
4. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 3 caractérisée en ce que le polymère dendritique est un dendrimère.
15
5. Utilisation selon la revendication 1 ou 2 caractérisée en ce que le polymère dendritique est un polymère hyperbranché.
6. Utilisation selon la revendication 5 caractérisée en ce que le polymère dendritique est un copolyamide hyperbranché ou un copolyester hyperbranché.
20
7. Utilisation selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que la proportion en poids du composé biocide est comprise entre 0,05 et 99,5% par rapport au poids total du complexe.
25
8. Utilisation selon l'une des revendications précédentes caractérisée en ce que le composé biocide est choisi parmi les cations de l'argent, du cuivre, du zinc, ou leur mélanges, les cations étant liés par interaction ionique avec un polymère dendritique présentant des groupements anioniques.
30
9. Utilisation selon la revendication 8 caractérisée en ce que les groupements anioniques sont portés par des extrémités de chaîne du polymère dendritique.
10. Utilisation selon l'une des revendications 8 ou 9 caractérisée en ce que les groupements anioniques sont des carboxylates.
35

11. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 10 caractérisée en ce que le polymère dendritique est un copolyamide hyperbranché obtenu par réaction entre:

- au moins un monomère de formule (I) suivante :



5 dans laquelle **A** est une fonction réactive de polymérisation d'un premier type, **B** est une fonction réactive de polymérisation d'un second type et capable de réagir avec **A**, **R** est une entité hydrocarbonée comportant éventuellement des hétéroatomes, et **f** est le nombre total de fonctions réactives **B** par monomère : $f \geq 2$, de préférence $2 \leq f \leq 10$;

- et au moins un monomère bifonctionnel de formule (II) suivante :



dans laquelle A' , B' , R' ont la même définition que celle donnée ci-dessus respectivement pour A , B , R dans la formule (I) :

caractérisé en ce que le rapport molaire I/II se définit comme suit :

$0.05 < I/III$

15 et de préférence $0,125 \leq |I/I| \leq 2$:

$0,125 \leq I/II \leq 2:$

et en ce qu'au moins l'une des entités **R** ou **R'** d'au moins l'un des monomères (I) ou (II) est aliphatique, cycloaliphatique ou arylaliphatique.

12. Utilisation selon la revendication 11 caractérisée en ce que:

- 20 ▪ les entités hydrocarbonées R, R' des monomères (I) et (II) respectivement, comprenant chacune :

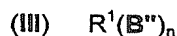
- i. au moins un radical aliphatique linéaire ou ramifié ;
- ii. et/ou au moins un radical cycloaliphatique ;
- iii. et/ou au moins un radical aromatique comportant un ou plusieurs noyaux aromatiques ;

ces radicaux (i), (ii), (iii) pouvant éventuellement être substitués et/ou comporter des hétéroatomes ;

- et en ce que,
 - **A, A'** est une fonction réactive du type amine, sel d'amine ou du type acide, ester, halogénure d'acide ou amide ;
 - **B, B'** est une fonction réactive du type acide, ester, halogénure d'acide ou amide ou du type amine, sel d'amine.

13. Utilisation selon l'une des revendications 11 à 12 caractérisée en ce que les fonctions réactives de polymérisation **A**, **B**, **A'**, **B'** sont choisies dans le groupe comprenant les fonctions carboxyliques et amines.

14. Utilisation selon l'une des revendications 11 à 13 caractérisée on utilise des monomères "coeur" de formule (III) pour obtenir le copolyamide hyperbranché:



5 dans laquelle :

- R^1 est un radical hydrocarboné substitué ou non, du genre silicone, alkyle linéaire ou ramifié, aromatique, alkylaryle, arylalkyle ou cycloaliphatique pouvant comprendre des insaturations et/ou des hétéroatomes ;
- B'' est une fonction réactive de même nature que B ou B' ;
- 10 - $n \geq 1$, de préférence $1 \leq n \leq 100$.

15. Utilisation selon l'une des revendications 11 à 14 caractérisée en ce on utilise des monomères "limiteurs de chaîne" de formule (IV) pour obtenir le copolyamide hyperbranché:



dans laquelle :

- R^2 est un radical hydrocarboné substitué ou non, du genre silicone, alkyle linéaire ou ramifié, aromatique, arylalkyle, alkylaryle ou cycloaliphatique pouvant comprendre une ou plusieurs insaturations et/ou un ou plusieurs hétéroatomes.
- 20 - et A'' est une fonction réactive de même nature que A ou A' .

16. Utilisation selon l'une des revendications 11 à 15 caractérisée en ce que le monomère de formule (I) est un composé dans lequel A représente la fonction acide carboxylique, B la fonction amine, R un radical aromatique et $f = 2$.

17. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 16 à titre d'agent anti-bactérien.

18. Utilisation selon l'une des revendications 1 à 16 caractérisée en ce que le composé biocide est à base de zinc, l'agent étant utilisé à titre anti-fongique.

19. Composition comprenant un polymère thermoplastique et un agent biocide, caractérisée en ce que le l'agent biocide est un complexe tel que défini dans l'une des revendications 1 à 18, au moins une partie des groupements terminaux du polymère dendritique étant compatibles avec le polymère thermoplastique.

20. Composition biocide selon la revendication 19 caractérisée en ce que la proportion en poids de l'agent biocide est comprise entre 0,01 et 10%.
21. Composition biocide selon l'une des revendications 19 ou 20, caractérisée en ce que
5 le polymère thermoplastique est choisi parmi les polyesters et les polyamides.
22. Fils, fibres et filaments obtenus par filage en fondu à partir d'une composition selon l'une des revendications 19 à 21.
- 10 23. Articles textiles obtenus à partir de fils fibres et filaments selon la revendication 22.
24. Complexe comprenant un composé biocide à base d'au moins un métal ou ions métallique biocide, caractérisé en ce que qu'il comprend un copolyamide hyperbranché dont les fonctions terminales sont des fonctions anioniques ou
15 chélatantes, auxquelles est lié le composé biocide, le copolyamide hyperbranché étant tel que défini dans la revendication 16.
25. Complexe selon la revendication 24 caractérisé en ce que le composé biocide est choisi parmi l'argent métallique, le cuivre métallique, le zinc métallique, leurs cations,
20 leurs oxydes et sulfures, et les mélanges de ces composés.

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 00/02337

A. CLASSIFICATION OF SUBJECT MATTER

IPC 7 A01N25/10 A01N59/16 A01N59/20 C08G83/00

According to International Patent Classification (IPC) or to both national classification and IPC

B. FIELDS SEARCHED

Minimum documentation searched (classification system followed by classification symbols)

IPC 7 A01N C08G

Documentation searched other than minimum documentation to the extent that such documents are included in the fields searched

Electronic data base consulted during the international search (name of data base and, where practical, search terms used)

WPI Data, BIOSIS, EPO-Internal

C. DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	EP 0 271 180 A (DOW CHEMICAL CO) 15 June 1988 (1988-06-15) ----	
A	WO 94 12034 A (MINNESOTA MINING & MFG) 9 June 1994 (1994-06-09) ----	
A	EP 0 436 725 A (TOYO SEIKAN KAISHA LTD) 17 July 1991 (1991-07-17) ----	
A	WO 94 17125 A (DOW CHEMICAL CO ;HEDSTRAND DAVID M (US); TOMALIA DONALD A (US); HE) 4 August 1994 (1994-08-04) ----	
A	EP 0 928 813 A (DOW CORNING) 14 July 1999 (1999-07-14) ----	
	-/-	

☒ Further documents are listed in the continuation of box C.

☒ Patent family members are listed in annex.

* Special categories of cited documents :

A document defining the general state of the art which is not considered to be of particular relevance

E earlier document but published on or after the international filing date

L document which may throw doubts on priority claim(s) or which is cited to establish the publication date of another citation or other special reason (as specified)

O document referring to an oral disclosure, use, exhibition or other means

P document published prior to the international filing date but later than the priority date claimed

T later document published after the international filing date or priority date and not in conflict with the application but cited to understand the principle or theory underlying the invention

X document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered novel or cannot be considered to involve an inventive step when the document is taken alone

Y document of particular relevance; the claimed invention cannot be considered to involve an inventive step when the document is combined with one or more other such documents, such combination being obvious to a person skilled in the art.

Z document member of the same patent family

Date of the actual completion of the international search

6 December 2000

Date of mailing of the international search report

14/12/2000

Name and mailing address of the ISA

European Patent Office, P.B. 5818 Patentlaan 2
NL - 2280 HV Rijswijk
Tel (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl,
Fax: (+31-70) 340-3016

Authorized officer

Decorte, D

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

International Application No
PCT/FR 00/02337

C.(Continuation) DOCUMENTS CONSIDERED TO BE RELEVANT

Category *	Citation of document, with indication, where appropriate, of the relevant passages	Relevant to claim No.
A	<p>WO 95 17451 A (SCHERING AG ;SCHMITT WILLICH HERIBERT (DE); PLATZEK JOHANNES (DE);) 29 June 1995 (1995-06-29) -----</p>	

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/02337

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
EP 0271180 A	15-06-1988	AT 89743 T	15-06-1993
		AU 609051 B	26-04-1991
		AU 7715987 A	03-03-1988
		AU 638153 B	17-06-1993
		AU 8139191 A	03-10-1991
		BR 8707431 A	01-11-1988
		BR 8707432 A	01-11-1988
		BR 8707433 A	01-11-1988
		CA 1316456 A	20-04-1993
		CA 1316524 A	20-04-1993
		CA 1316364 A	20-04-1993
		DE 3786000 A	01-07-1993
		DE 3786000 T	21-08-1997
		DK 205388 A	14-06-1988
		ES 2054678 T	16-08-1994
		FI 881768 A	15-04-1988
		FI 981807 A	24-08-1998
		GR 3024215 T	31-10-1997
		HK 54396 A	03-04-1996
		HU 55245 A,B	28-05-1991
		IE 61356 B	02-11-1994
		IL 83567 A	16-02-1992
		JP 2848218 B	20-01-1999
		JP 6220190 A	09-08-1994
		JP 6219966 A	09-08-1994
		JP 7108860 B	22-11-1995
		JP 2771404 B	02-07-1998
		JP 6009778 A	18-01-1994
		JP 7057735 B	21-06-1995
		JP 63502350 T	08-09-1988
		JP 7057736 B	21-06-1995
		JP 63501876 T	28-07-1988
		JP 7002840 B	18-01-1995
		JP 63501878 T	28-07-1988
		KR 9711151 B	07-07-1997
		MX 169992 B	04-08-1993
		NO 176306 B	05-12-1994
		NZ 221484 A	29-01-1991
		US 5527524 A	18-06-1996
		WO 8801178 A	25-02-1988
		WO 8801179 A	25-02-1988
		WO 8801180 A	25-02-1988
		WO 9524221 A	14-09-1995
		US 5560929 A	01-10-1996
		US 5714166 A	03-02-1998
		US 5338532 A	16-08-1994
		ZA 8706114 A	26-04-1989
WO 9412034 A	09-06-1994	AU 4921997 A	30-04-1998
		AU 682832 B	23-10-1997
		AU 5453294 A	22-06-1994
		BR 9307554 A	25-05-1999
		CN 1091140 A	24-08-1994
		CN 1256287 A	14-06-2000
		DE 69319921 D	27-08-1998
		DE 69319921 T	15-04-1999
		EP 0671882 A	20-09-1995
		JP 8503941 T	30-04-1996

INTERNATIONAL SEARCH REPORT

Information on patent family members

International Application No

PCT/FR 00/02337

Patent document cited in search report	Publication date	Patent family member(s)	Publication date
WO 9412034 A		MX 9307319 A	29-07-1994
		NO 952163 A	01-06-1995
		NZ 257762 A	24-03-1997
		US 5541233 A	30-07-1996
		US 5643971 A	01-07-1997
		US 5821271 A	13-10-1998
EP 0436725 A	17-07-1991	JP 1913131 C	09-03-1995
		JP 3062803 A	18-03-1991
		JP 6039495 B	25-05-1994
		CA 2037920 A	01-02-1991
		WO 9102026 A	21-02-1991
		US 5137957 A	11-08-1992
WO 9417125 A	04-08-1994	US 5560929 A	01-10-1996
		AU 683875 B	27-11-1997
		AU 6231694 A	15-08-1994
		CA 2154469 A	04-08-1994
		CN 1118168 A,B	06-03-1996
		CN 1174852 A	04-03-1998
		CZ 9501905 A	13-12-1995
		EP 0680495 A	08-11-1995
		FI 953530 A	21-07-1995
		HU 73151 A	28-06-1996
		JP 8505899 T	25-06-1996
EP 0928813 A	14-07-1999	US 5938934 A	17-08-1999
		JP 11263837 A	28-09-1999
WO 9517451 A	29-06-1995	DE 4344460 A	29-06-1995
		AT 156159 T	15-08-1997
		AU 690605 B	30-04-1998
		AU 1109395 A	10-07-1995
		CA 2179624 A	29-06-1995
		CN 1138341 A	18-12-1996
		CZ 9601760 A	16-10-1996
		DE 59403584 D	04-09-1997
		DK 736059 T	09-03-1998
		EP 0736059 A	09-10-1996
		ES 2107904 T	01-12-1997
		GR 3024933 T	30-01-1998
		HU 75531 A	28-05-1997
		JP 9506914 T	08-07-1997
		NO 962661 A	21-06-1996
		NZ 276717 A	28-07-1998
		PL 315126 A	14-10-1996
		SK 80196 A	07-05-1997
		US 5759518 A	02-06-1998
		ZA 9410281 A	29-08-1995

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande Internationale No
PCT/FR 00/02337

A. CLASSEMENT DE L'OBJET DE LA DEMANDE CIB 7 A01N25/10 A01N59/16 A01N59/20 C08G83/00		
Selon la classification internationale des brevets (CIB) ou à la fois selon la classification nationale et la CIB		
B. DOMAINES SUR LESQUELS LA RECHERCHE A PORTE		
Documentation minimale consultée (système de classification suivi des symboles de classement) CIB 7 A01N C08G		
Documentation consultée autre que la documentation minimale dans la mesure où ces documents relèvent des domaines sur lesquels a porté la recherche		
Base de données électronique consultée au cours de la recherche internationale (nom de la base de données, et si réalisable, termes de recherche utilisés) WPI Data, BIOSIS, EPO-Internal		
C. DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie *	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	EP 0 271 180 A (DOW CHEMICAL CO) 15 juin 1988 (1988-06-15) ---	
A	WO 94 12034 A (MINNESOTA MINING & MFG) 9 juin 1994 (1994-06-09) ---	
A	EP 0 436 725 A (TOYO SEIKAN KAISHA LTD) 17 juillet 1991 (1991-07-17) ---	
A	WO 94 17125 A (DOW CHEMICAL CO ; HEDSTRAND DAVID M (US); TOMALIA DONALD A (US); HE) 4 août 1994 (1994-08-04) ---	
A	EP 0 928 813 A (DOW CORNING) 14 juillet 1999 (1999-07-14) ---	
	-/--	
<input checked="" type="checkbox"/> Voir la suite du cadre C pour la fin de la liste des documents <input checked="" type="checkbox"/> Les documents de familles de brevets sont indiqués en annexe		
* Catégories spéciales de documents cités: *A* document définissant l'état général de la technique, non considéré comme particulièrement pertinent *E* document antérieur, mais publié à la date de dépôt international ou après cette date *L* document pouvant jeter un doute sur une revendication de priorité ou cité pour déterminer la date de publication d'une autre citation ou pour une raison spéciale (telle qu'indiquée) *O* document se référant à une divulgation orale, à un usage, à une exposition ou tous autres moyens *P* document publié avant la date de dépôt international, mais postérieurement à la date de priorité revendiquée *T* document ultérieur publié après la date de dépôt international ou la date de priorité et n'appartenant pas à l'état de la technique pertinent, mais cité pour comprendre le principe ou la théorie constituant la base de l'invention *X* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme nouvelle ou comme impliquant une activité inventive par rapport au document considéré isolément *Y* document particulièrement pertinent; l'invention revendiquée ne peut être considérée comme impliquant une activité inventive lorsque le document est associé à un ou plusieurs autres documents de même nature, cette combinaison étant évidente pour une personne du métier *Z* document qui fait partie de la même famille de brevets		
Date à laquelle la recherche internationale a été effectivement achevée 6 décembre 2000		Date d'expédition du présent rapport de recherche internationale 14/12/2000
Nom et adresse postale de l'administration chargée de la recherche internationale Office Européen des Brevets, P.B. 5818 Patentlaan 2 NL - 2280 HV Rijswijk Tel. (+31-70) 340-2040, Tx. 31 651 epo nl, Fax: (+31-70) 340-3016		Fonctionnaire autorisé Decorte, D

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Demande internationale No
PCT/FR 00/02337

C.(suite) DOCUMENTS CONSIDERES COMME PERTINENTS		
Catégorie	Identification des documents cités, avec, le cas échéant, l'Indication des passages pertinents	no. des revendications visées
A	<p>WO 95 17451 A (SCHERING AG ; SCHMITT WILLICH HERIBERT (DE); PLATZEK JOHANNES (DE);) 29 juin 1995 (1995-06-29)</p> <p>-----</p>	

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 00/02337

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
EP 0271180 A	15-06-1988	AT 89743 T	15-06-1993
		AU 609051 B	26-04-1991
		AU 7715987 A	03-03-1988
		AU 638153 B	17-06-1993
		AU 8139191 A	03-10-1991
		BR 8707431 A	01-11-1988
		BR 8707432 A	01-11-1988
		BR 8707433 A	01-11-1988
		CA 1316456 A	20-04-1993
		CA 1316524 A	20-04-1993
		CA 1316364 A	20-04-1993
		DE 3786000 A	01-07-1993
		DE 3786000 T	21-08-1997
		DK 205388 A	14-06-1988
		ES 2054678 T	16-08-1994
		FI 881768 A	15-04-1988
		FI 981807 A	24-08-1998
		GR 3024215 T	31-10-1997
		HK 54396 A	03-04-1996
		HU 55245 A,B	28-05-1991
		IE 61356 B	02-11-1994
		IL 83567 A	16-02-1992
		JP 2848218 B	20-01-1999
		JP 6220190 A	09-08-1994
		JP 6219966 A	09-08-1994
		JP 7108860 B	22-11-1995
		JP 2771404 B	02-07-1998
		JP 6009778 A	18-01-1994
		JP 7057735 B	21-06-1995
		JP 63502350 T	08-09-1988
		JP 7057736 B	21-06-1995
		JP 63501876 T	28-07-1988
		JP 7002840 B	18-01-1995
		JP 63501878 T	28-07-1988
		KR 9711151 B	07-07-1997
		MX 169992 B	04-08-1993
		NO 176306 B	05-12-1994
		NZ 221484 A	29-01-1991
		US 5527524 A	18-06-1996
		WO 8801178 A	25-02-1988
		WO 8801179 A	25-02-1988
		WO 8801180 A	25-02-1988
		WO 9524221 A	14-09-1995
		US 5560929 A	01-10-1996
		US 5714166 A	03-02-1998
		US 5338532 A	16-08-1994
		ZA 8706114 A	26-04-1989
WO 9412034 A	09-06-1994	AU 4921997 A	30-04-1998
		AU 682832 B	23-10-1997
		AU 5453294 A	22-06-1994
		BR 9307554 A	25-05-1999
		CN 1091140 A	24-08-1994
		CN 1256287 A	14-06-2000
		DE 69319921 D	27-08-1998
		DE 69319921 T	15-04-1999
		EP 0671882 A	20-09-1995
		JP 8503941 T	30-04-1996

RAPPORT DE RECHERCHE INTERNATIONALE

Renseignements relatifs aux membres de familles de brevets

Demande Internationale No

PCT/FR 00/02337

Document brevet cité au rapport de recherche	Date de publication	Membre(s) de la famille de brevet(s)	Date de publication
WO 9412034 A		MX 9307319 A	29-07-1994
		NO 952163 A	01-06-1995
		NZ 257762 A	24-03-1997
		US 5541233 A	30-07-1996
		US 5643971 A	01-07-1997
		US 5821271 A	13-10-1998
EP 0436725 A	17-07-1991	JP 1913131 C	09-03-1995
		JP 3062803 A	18-03-1991
		JP 6039495 B	25-05-1994
		CA 2037920 A	01-02-1991
		WO 9102026 A	21-02-1991
		US 5137957 A	11-08-1992
WO 9417125 A	04-08-1994	US 5560929 A	01-10-1996
		AU 683875 B	27-11-1997
		AU 6231694 A	15-08-1994
		CA 2154469 A	04-08-1994
		CN 1118168 A, B	06-03-1996
		CN 1174852 A	04-03-1998
		CZ 9501905 A	13-12-1995
		EP 0680495 A	08-11-1995
		FI 953530 A	21-07-1995
		HU 73151 A	28-06-1996
		JP 8505899 T	25-06-1996
EP 0928813 A	14-07-1999	US 5938934 A	17-08-1999
		JP 11263837 A	28-09-1999
WO 9517451 A	29-06-1995	DE 4344460 A	29-06-1995
		AT 156159 T	15-08-1997
		AU 690605 B	30-04-1998
		AU 1109395 A	10-07-1995
		CA 2179624 A	29-06-1995
		CN 1138341 A	18-12-1996
		CZ 9601760 A	16-10-1996
		DE 59403584 D	04-09-1997
		DK 736059 T	09-03-1998
		EP 0736059 A	09-10-1996
		ES 2107904 T	01-12-1997
		GR 3024933 T	30-01-1998
		HU 75531 A	28-05-1997
		JP 9506914 T	08-07-1997
		NO 962661 A	21-06-1996
		NZ 276717 A	28-07-1998
		PL 315126 A	14-10-1996
		SK 80196 A	07-05-1997
		US 5759518 A	02-06-1998
		ZA 9410281 A	29-08-1995

